

531142  
10/531142

R PCT/PTO 11 APR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/035875 A2(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C25D 3/58

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011229

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Oktober 2003 (10.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
02022718.7 11. Oktober 2002 (11.10.2002) EP(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): ENTHONE INC. [US/US]; 350 Frontage Road, West  
Haven, CT 06516 (US).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZSCHINTZSCH,

Katrin [DE/DE]; Schellberg 29, 40789 Monheim (DE).  
HEYER, Joachim [DE/DE]; Im Grund 25 a, 53819  
Neunkirchen-Seelscheid (DE). KLEINFELD, Marlies  
[DE/DE]; Monhofseld 142, 42369 Wuppertal (DE).  
SCHÄFER, Stefan [DE/DE]; Margareten Strasse 37 g,  
42651 Solingen (DE). STEINIUS, Ortrud [DE/DE];  
Laubengang 6, 42279 Wuppertal (DE).(74) Anwalt: STENGER, WATZKE & RING; Kaiser-  
Friedrich-Ring 70, 40547 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

## Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des BerichtsZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR BRONZE GALVANIC COATING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GALVANISCHEN ABSCHIEDUNG VON BRONZEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for bronze galvanic coating which consists in metallising a substrate to be coated by the immersion thereof in an acid electrolyte which contains at least tin and copper ions, alkyl sulfoacid and a wetting agent. The aim of the invention is to essentially increase a deposition rate and to carry out a non-porous bronze coating exhibiting a good adhesion, with high copper content and having various mechanical and decorative properties. For this purpose, an aromatic non-ionic wetting agent is added into the electrolyte. The inventive acid electrolyte used for bronze coating is also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen, mit welchem das zu beschichtende Substrat in einem sauren Elektrolyten, der zumindest Zinn- und Kupferionen, eine Alkylsulfonsäure und ein Netzmittel aufweist, metallisiert wird. Mit Hilfe eines derartigen Verfahrens sollen wesentlich höheren Abscheidengeschwindigkeiten erreicht werden und haftfeste sowie porenfreie Bronzeüberzüge mit hohen Kupfergehalten und unterschiedlichen dekorativen und mechanischen Eigenschaften abgeschieden werden, wobei dieses erfindungsgemäss dadurch erreicht wird, dass dem Elektrolyten ein aromatisches, nichtionisches Netzmittel zugegeben wird. Weiterhin wird ein saurer Elektrolyt zur Abscheidung von Bronzen bereitgestellt.

WO 2004/035875 A2

### Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen, mit welchem das zu beschichtende Substrat in einem sauren Elektrolyten, der zumindest Zinn- und Kupferionen, eine Alkylsulfonsäure und ein Netzmittel aufweist, metallisiert wird sowie die Darstellung eines derartigen Elektrolyten.

Verfahren zur Abscheidung von Zinn wie auch Zinnlegierungen sind aus dem Stand der Technik bekannt und werden in der Praxis auf Basis unterschiedlichster Elektrolyttypen bereits vielfach eingesetzt. Weit verbreitet ist der Einsatz von Verfahren zur Abscheidung von Zinn und/oder Zinnlegierungen aus cyanidischen Elektrolyten. Derartige Elektrolyte sind jedoch in nachteiliger Weise hochgiftig, was ihren Einsatz aus Umweltgesichtspunkten problematisch macht, so daß seit einigen Jahren die Entwicklung cyanidfreier Elektrolyte wie beispielsweise Elektrolyte auf der Basis von Pyrophosphat oder Oxalat, die in einem pH-Bereich von 5 bis 9 arbeiten, vorangetrieben wird. Jedoch auch derartige Verfahren weisen wirtschaftliche sowie technische Nachteile auf, von denen hier die verhältnismäßig langsamen Abscheidegeschwindigkeiten erwähnt seien.

Aus diesen Gründen geht derzeit die Entwicklung verstärkt in die Richtung, Verfahren zur Abscheidung von Zinn und/oder Zinnlegierungen aus sauren Elektrolyten bereitzustellen, da zum einen zweiwertiges Zinn in sauren Elektrolyten sehr leicht zum metallischen Zinn reduziert werden kann, was zu besseren Abscheidegeschwindigkeiten bei qualitativ gleichwertigen Überzügen führt, und zum anderen

wird hierdurch der nachteilige Einfluß der alkalischen Elektrolyten auf die Substrate, wie beispielsweise keramische Bestandteile von Baugruppen, verhindert.

So sind aus der EP 1 111 097 A2 und der US 6,176,996 B1 saure Elektrolyte und Verfahren zur Abscheidung von qualitativ hochwertigem Zinn- oder Zinnlegierungen mit einer höheren Abscheidegeschwindigkeit bekannt. Es handelt sich hierbei um Elektrolyte, die zumindest zwei zweiwertige Metallsalze einer organischen Sulfonsäure aufweisen und aus denen lötfähige sowie korrosionsbeständige Überzüge abgeschieden werden, die, beispielsweise als Ersatz für bleihaltige, lötbare Überzüge, in der Elektrotechnik zur Herstellung von Leiterplatten etc. verwendet werden.

Derartige Verfahren haben jedoch ihre Grenzen bei der Abscheidung von Zinn-Kupferlegierungen mit hohen Kupfergehalten, wie den sogenannten "echten" Bronzen, die einen Kupfergehalt von mindestens 10% aufweisen. So können beispielsweise durch den großen Potentialunterschied zwischen Zinn und Kupfer höhere Oxidationsgeschwindigkeiten des zweiwertigen Zinns entstehen, wodurch dieses in sauren Elektrolyten sehr leicht zu vierwertigem Zinn oxidiert wird. In dieser Form ist Zinn im sauren jedoch nicht mehr elektrolytisch abscheidbar und somit dem Verfahren entzogen, was zu einer ungleichmäßigen Abscheidung beider Metalle und zur Herabsenkung der Abscheidegeschwindigkeit führt. Zusätzlich ist die Oxidation zu vierwertigem Zinn mit einer starken Schlamm- und Niederschlagsbildung verbunden, die eine stabile Arbeitsweise und eine lange Lebensdauer des sauren Elektrolyten verhindern kann. Zudem ist durch solche Verunreinigungen die Ausbildung eines haftfesten sowie porenfreien Überzugs nicht mehr gewährleistet.

Bedingt durch derartige verfahrenstechnische Nachteile gibt es bislang kein großes Anwendungsgebiet für elektrolytisch abgeschiedene Bronzeüberzüge. Gelegentlich werden Bronzeüberzüge in der Schmuckindustrie als Ersatz für teures Silber oder Allergien auslösendes Nickel eingesetzt. Ebenso gewinnen Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Bronzen auch in einigen technischen Bereichen, beispielsweise in der Elektrotechnik zur Beschichtung von Elektronikbauteilen oder im Bereich Maschinenbau und/oder Verfahrenstechnik zur Beschichtung von Lauf- und Reibschichten, an Bedeutung. Als Nickelersatz werden hierbei jedoch

vorwiegend Weißbronze oder sogenannte „unechte Bronzen“ abgeschieden, deren Kupfergehalt verfahrensbedingt sehr niedrig gehalten werden kann.

Der Erfindung liegt daher die **A u f g a b e** zugrunde, ein Verfahren zur Abscheidung von Bronzen anzugeben, welches gegenüber den im Stand der Technik bekannten Verfahren eine gleichmäßige Abscheidung von zumindest Zinn und Kupfer nebeneinander aus einem sauren Elektrolyten bei wesentlich höheren Abscheidegeschwindigkeiten ermöglicht. Zudem sollen mit Hilfe dieses Verfahrens haftfeste sowie porenfreie Bronzeüberzüge mit hohen Kupfergehalten sowie unterschiedlichen dekorativen und mechanischen Eigenschaften abgeschieden werden.

Weiterhin soll ein saurer Elektrolyt zur Abscheidung derartiger Bronzeüberzüge bereitgestellt werden, der einen hohen Gehalt an zweiwertigen Kupferionen aufweisen kann, gegenüber oxidationsbedingter Schlammbildung stabil ist, über einen verlängerten Zeitraum einsatzbereit sowie wirtschaftlich und umweltverträglich ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren der eingangs genannten Art **g e l ö s t**, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß dem Elektrolyten ein aromatisches, nichtionisches Netzmittel zugegeben wird.

Mit der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen bereitgestellt, wobei unter Einsatz eines Elektrolyten, einer Anode aus einer Kupfer-Zinn-Legierung und einer Kathode verbunden, mit dem zu beschichtenden Substrat, die Beschichtung unter Durchleiten von Gleichstrom erfolgt. Weiterhin wird mit der Erfindung ein insbesondere für dieses Verfahren einsetzbarer Elektrolyt sowie die durch dieses Verfahren erhältlichen Überzüge bereitgestellt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die im Stand der Technik bekannten Nachteile mit der Bereitstellung einer neuartigen Zusammensetzung des Elektrolyten beseitigt und auf diese Weise erheblich bessere Abscheidungs-ergebnisse erzielt. Zudem wird die Durchführung vereinfacht und wirtschaftlicher gestaltet. Auch dies liegt vornehmlich in der vorteilhaften Zusammensetzung des Elektrolyten begründet. So wird beispielsweise das Verfahren bei Raumtemperatur beziehungsweise zwischen 17 bis 25°C durchgeführt und das zu beschichtende

Substrat im stark sauren Milieu bei einem pH-Wert von  $< 1$  metallisiert. In diesem Temperaturbereich ist der Elektrolyt besonders stabil. Außerdem fallen keine Kosten zum Aufheizen des Elektrolyten an und ebensowenig müssen die metallisierten Substrate zeit- und kostenintensiv abgekühlt werden. Zudem werden unter anderem bedingt durch den pH-Wert und die vorteilhafte Zugabe zumindest eines aromatischen, nichtionischen Netzmittels Abscheidegeschwindigkeiten von  $0,25 \mu\text{m}/\text{min}$  bei einer Stromdichte von  $1 \text{ A}/\text{dm}^2$  erreicht. Diese kann durch die Erhöhung des Metallgehalts bis  $7 \text{ A}/\text{dm}^2$  in der Gestellanwendung und für Durchzugsanlagen gar bis  $120 \text{ A}/\text{dm}^2$  erhöht werden. Somit werden je nach Anlagentyp anwendbare Stromdichten in einem Bereich von  $0,1$  bis  $120 \text{ A}/\text{dm}^2$  erreicht.

Insbesondere durch die Zugabe zumindest eines aromatischen, nichtionischen Netzmittels zum Elektrolyten, wird überraschenderweise die Benetzung der zu metallisierenden Oberflächen vor allem von komplexeren Substraten erheblich verbessert. Das hat vorteilhafterweise zur Folge, daß durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht nur wesentlich höhere Abscheidegeschwindigkeiten erreicht werden, sondern daß zudem die durch das Verfahren erzielten Überzüge gleichmäßig und qualitativ hochwertig sind, eine sehr gute Haftfestigkeit aufweisen sowie durchgehend porenfrei sind.

Ein weiterer Vorteil des eingesetzten aromatischen, nichtionischen Netzmittels ist, daß durch die vorteilhaften Benetzungseigenschaften während des Verfahrens der Elektrolyt und/oder das Substrat im Elektrolyten nur wenig bis gar nicht bewegt werden muß, um die gewünschten Abscheidungsergebnisse zu erzielen, so daß auf den Einsatz von zusätzlichen Vorrichtungen zum Bewegen des Elektrolyten verzichtet werden kann. Außerdem laufen bedingt durch den vorteilhaften Einsatz des aromatischen, nichtionischen Netzmittels beim Herausnehmen der metallisierten Substrate aus dem Elektrolyten die Elektrolytrückstände besser von den Substraten ab, was zu verringerten Verschleppungsverlusten und somit zu geringeren Verfahrenskosten führt.

Besonders vorteilhaft ist die Zugabe von  $2$  bis  $40 \text{ g/l}$  eines oder mehrerer aromatischer, nichtionischer Netzmittel, wobei besonders bevorzugt  $\beta$ -Naphthol-ethoxylat und/oder Nonylphenolethoxylat eingesetzt werden.

Das vorgeschlagene Verfahren ist mithin in vorteilhafterweise wirtschaftlich und gegenüber den cyanidischen Prozessen umweltfreundlich.

Optional ist auch der zusätzliche Einsatz eines oder mehrerer im Stand der Technik bekannten anionischer und/oder aliphatischer, nichtionischer Netzmittel möglich, sofern diese die vorteilhafte Wirkungsweise des aromatischen, nichtionischen Netzmittels unterstützen oder sogar verstärken. Vorzugsweise werden diesbezüglich Polyethylenglykole und/oder anionische Tenside als anionische und/oder aliphatische, nichtionische Netzmittel dem Elektrolyten zugegeben.

Wie bereits voranstehend dargestellt, wird das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere durch die besondere Zusammensetzung des Elektrolyten gekennzeichnet. Dieser enthält im wesentlichen Zinn- und Kupferionen, eine Alkylsulfonsäure und ein aromatisches, nichtionisches Netzmittel. Optional können zusätzlich Stabilisatoren und/oder Komplexbildner, anionische und/oder nichtionische, aliphatische Netzmittel, Antioxidationsmittel, Glanzmittel sowie weitere Metallsalze im Elektrolyten enthalten sein.

Die hauptsächlich zur erfindungsgemäßen Abscheidung von Bronze in den Elektrolyten eingebrachten Metalle – Zinn und Kupfer – können vornehmlich als Salze von Alkylsulfonsäuren, vorzugsweise als Methansulfonate oder als Salze von Mineralsäuren, vorzugsweise als Sulfate vorliegen. Als Zinnsalz wird besonders bevorzugt das Zinnmethansulfonat im Elektrolyten verwendet, welches vorteilhafterweise in einer Menge von 5 bis 195 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 11 bis 175 g/l Elektrolyt dem Elektrolyten zugegeben wird. Dies entspricht einem Einsatz von 2 bis 75 g/l, vorzugsweise 4 bis 67 g/l an zweiwertigen Zinnionen. Als Kupfersalz wird besonders bevorzugt das Kupfermethansulfonat im Elektrolyten verwendet, welches vorteilhafterweise in einer Menge von 8 bis 280 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 16 bis 260 g/l Elektrolyt dem Elektrolyten zugegeben wird. Dies entspricht einem Einsatz von 2 bis 70 g/l, vorzugsweise 4 bis 65 g/l an zweiwertigen Kupferionen.

Da die Abscheidegeschwindigkeit im sauren Milieu deutlich höher ist, wird dem Elektrolyten eine Säure, bevorzugt eine Mineral- und/oder eine Alkylsulfonsäure in

Mengen von 140 bis 382 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 175 bis 245 g/l Elektrolyt, zugegeben. Als besonders vorteilhaft stellte sich der Einsatz von Methansulfonsäure heraus, da diese zum einen eine vorteilhafte Löslichkeit der Metallsalze bedingt und zum anderen aufgrund ihrer Säurestärke die Einstellung des für das Verfahren benötigten pH-Wertes vorgibt beziehungsweise erleichtert. Zudem hat die Methansulfonsäure die vorteilhafte Eigenschaft, wesentlich zur Stabilität des Bades beizutragen.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung wird dem Elektrolyten zumindest ein zusätzliches Metall und/oder Chlorid zugegeben. Vorteilhafterweise liegen die Metalle in Form ihrer löslichen Salze vor. Insbesondere die Zugabe von Zink und/oder Wismut beeinflusst die Eigenschaften der abgeschiedenen Überzüge im besonderem Maße. Die in den Elektrolyten eingebrachten Zink und/oder Wismut Metalle können vornehmlich als Salze von Alkylsulfonsäuren, vorzugsweise als Methansulfonate oder als Salze von Mineralsäuren, vorzugsweise als Sulfate vorliegen. Als Zinksalz wird besonders bevorzugt das Zinksulfat im Elektrolyten verwendet, welches vorteilhafterweise in einer Menge von 0 bis 25 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 15 bis 20 g/l Elektrolyt dem Elektrolyten zugegeben wird. Als Wismutsalz wird besonders bevorzugt das Wismutmethansulfonat im Elektrolyten verwendet, welches vorteilhafterweise in einer Menge von 0 bis 5 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 g/l Elektrolyt dem Elektrolyten zugegeben wird.

Weiterhin können dem Elektrolyten verschiedene Zusätze, wie beispielsweise Stabilisatoren und/oder Komplexbildner, Antioxidationsmittel sowie Glanzmittel, welche üblicherweise in sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Zinnlegierungen verwendet werden, zugegeben werden.

Insbesondere der Einsatz geeigneter Verbindungen zur Stabilisierung des Elektrolyten ist eine wichtige Voraussetzung für eine schnelle sowie qualitativ hochwertige Abscheidung von Bronzen. Vorteilhafterweise werden dem Elektrolyten als Stabilisatoren und/oder Komplexbildner Gluconate zugegeben. Hierbei hat sich im erfindungsgemäßen Verfahren der bevorzugte Einsatz von Natriumgluconat als besonders vorteilhaft herausgestellt. Die Konzentration der Stabilisatoren und/oder Komplexbildner beträgt 0 bis 50 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 20 bis 30 g/l Elektrolyt. Als Antioxidationsmittel werden bevorzugt Verbindungen aus der Klasse der

Dihydroxybenzole beispielsweise Mono- oder Polyhydroxyphenylverbindungen wie Brenzcatechin oder Phenolsulfonsäure verwendet. Die Konzentration der Antioxidationsmittel beträgt 0 bis 5 g/l Elektrolyt. Vorteilhafterweise enthält der Elektrolyt Hydrochinon als Antioxidationsmittel.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht die Abscheidung von Bronzen auf unterschiedlichen Substraten. So können beispielsweise alle üblichen Materialien zur Herstellung elektronischer Bauteile verwendet werden. Ebenso werden durch das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere harte und verschleißfeste Bronzeüberzüge auf Materialien wie Gleitlager etc. abgeschieden. Auch in den Bereichen der dekorativen Beschichtung zum Beispiel von Armaturen und Schmuck etc. wird das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft eingesetzt, wobei sich in diesen Bereichen besonders vorteilhaft die Abscheidung von Vielstofflegierungen, welche Zinn, Kupfer, Zink und Wismut enthalten, auswirkt.

Ein ganz besonderer Vorteil ist, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sogenannte "echte" Bronzen abgeschieden werden können, die einen Kupfergehalt > 60% aufweisen, wobei der Kupferanteil je nach gewünschter Eigenschaft bis zu 95 Gew.-% betragen kann. Zusätzlich hat das Verhältnis des Kupferanteils zum Zinnanteil im Elektrolyten einen maßgeblichen Einfluß auf die Eigenschaften wie Härte und Farbgebung der Bronzeüberzüge. So werden bei einem Verhältnis Zinn/Kupfer von 40/60 silberfarbene Überzüge, sogenannte Weißbronzen abgeschieden, die verhältnismäßig weich sind. Bei einem Verhältnis Zinn/Kupfer von 20/80 entstehen gelbgoldfarbene Überzüge, sogenannte Gelbbronzen, und bei einem Verhältnis Zinn/Kupfer von 10/90 entstehen rotgoldfarbene Überzüge, sogenannte Rotbronzen.

Darüber hinaus ist auch die Abscheidung von zinnreichen Weißbronzen mit einem Kupfergehalt  $\geq 10\%$  möglich.

Je nach dem gewünschten Aussehen der Bronzeüberzüge werden dem Elektrolyten neben einem unterschiedlichen Kupfergehalt, zusätzlich Additive wie beispielsweise Glanzbildner zugegeben. Vorteilhafterweise enthält der Elektrolyt Glanzbildner aus der Klasse der aromatischen Carbonylverbindungen und/oder



$\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen. Die Konzentration der Glanzmittel beträgt 0 bis 5 g/l Elektrolyt.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung werden im Folgenden einige bevorzugte Ausführungsformen dargestellt, auf die sich die Erfindung jedoch nicht beschränken läßt.

#### Elektrolytzusammensetzung:

Der Grundelektrolyt des erfindungsgemäßen stark sauren Elektrolyten umfasst im wesentlichen (pro l des Elektrolyten)

- 2 - 75 g zweiwertiges Zinn,
- 2 - 70 g zweiwertiges Kupfer,
- 2 - 40 g eines aromatischen, nichtionischen Netzmittels und
- 140 - 382 g einer Mineral- und/oder Alkylsulfonsäure

Optional können dem Elektrolyten weitere Bestandteile (pro l des Elektrolyten) zugegeben werden:

- 0 - 10 g eines anionischen und/oder aliphatischen, nichtionischen Netzmittels,
- 0 - 50 g eines Stabilisators und/oder Komplexbildners,
- 0 - 5 g eines Antioxidationsmittels,
- 0 - 5 g eines Glanzmittels
- 0 - 5 g dreiwertiges Wismut
- 0 - 25 g zweiwertiges Zink

Um eine bestimmte Farbgebung der abgeschiedenen Bronzeüberzüge zu erreichen, wird der Elektrolyt durch Variation der einzelnen Bestandteile wie im folgenden beispielhaft aufgeführt hergestellt. Zusätzliche Angaben zu den entsprechenden Verfahrensbedingungen sowie weitere Eigenschaften der einzelnen Überzüge sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Beispiel 1 (Rotbronze)**

4 g/l  $\text{Sn}^{2+}$   
18 g/l  $\text{Cu}^{2+}$   
286 g/l Methansulfonsäure  
3 g/l aromatisches, nichtionisches Netzmittel  
0,4 g/l aliphatisches, nichtionisches Netzmittel  
2 g/l Antioxidationsmittel  
20 mg/l Komplexbildner

**Beispiel 2a (Gelbbronze)**

4 g/l  $\text{Sn}^{2+}$   
18 g/l  $\text{Cu}^{2+}$   
240 g/l Methansulfonsäure  
32,2 g/l aromatisches, nichtionisches Netzmittel  
2 g/l Antioxidationsmittel  
25 g/l Stabilisator / Komplexbildner

**Beispiel 2b (Gelbbronze)**

4 g/l  $\text{Sn}^{2+}$   
18 g/l  $\text{Cu}^{2+}$   
286 g/l Methansulfonsäure  
32,2 g/l aromatisches, nichtionisches Netzmittel  
6 mg/l Glanzmittel  
2 g/l Antioxidationsmittel  
50 g/l Stabilisator / Komplexbildner

**Beispiel 3 (Weißbronze)**

5 g/l  $\text{Sn}^{2+}$   
10 g/l  $\text{Cu}^{2+}$   
240 g/l Methansulfonsäure  
32,2 g/l aromatisches, nichtionisches Netzmittel  
6 mg/l Glanzmittel  
2 g/l Antioxidationsmittel  
25 g/l Stabilisator / Komplexbildner

**Beispiel 4 (Matt-Weißbronze)**

18 g/l  $\text{Sn}^{2+}$   
2 g/l  $\text{Cu}^{2+}$   
258 g/l Methansulfonsäure  
9 g/l aromatisches, nichtionisches Netzmittel

Zur Verbesserung der Härte und/oder Duktilität der abgeschiedenen Bronzeüberzüge werden dem Elektrolyt wie im folgenden beispielhaft aufgeführt unterschiedliche Gehalte an Zink und/oder Wismut zugegeben. Zusätzliche Angaben zu den entsprechenden Verfahrensbedingungen sowie weitere Eigenschaften der einzelnen Überzüge sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Beispiel 5 (hohe Duktilität)**

4 g/l  $\text{Sn}^{2+}$   
18 g/l  $\text{Cu}^{2+}$   
238 g/l Methansulfonsäure  
32,2 g/l aromatisches, nichtionisches Netzmittel  
3 mg/l Glanzmittel  
2 g/l Antioxidationsmittel  
25 g/l Stabilisator / Komplexbildner  
20 g/l  $\text{ZnSO}_4$

**Beispiel 6 (Härte)**

4 g/l  $\text{Sn}^{2+}$   
18 g/l  $\text{Cu}^{2+}$   
238 g/l Methansulfonsäure  
32,2 g/l aromatisches, nichtionisches Netzmittel  
2 g/l Antioxidationsmittel  
25 g/l Stabilisator / Komplexbildner  
0,1 g/l  $\text{Bi}^{3+}$

Beispiel 7 (Gelbbronze)14,5 g/l  $\text{Sn}^{2+}$ 65,5 g/l  $\text{Cu}^{2+}$ 

382 g/l Methansulfonsäure

32,2 g/l aromatisches, nichtionisches Netzmittel

4 g/l Antioxidationsmittel

25 g/l Stabilisator / Komplexbildner

20 g/l  $\text{ZnSO}_4$ 

Mit den vorstehenden beispielhaften Elektrolytzusammensetzungen wurden Überzüge mit bestimmten Eigenschaften unter den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verfahrensbedingungen abgeschieden.

Beispiel Nr.	Überzug / Anteile in Gew.-%				Eigenschaften des Überzugs			
	Sn	Cu	Zn	Bi	Härte	Duktilität	Glanz	Farbe
1	10	90	-	-	180 HV <sub>50</sub>	++	ja	rot
2a	20	80	-	-	283 HV <sub>50</sub>	±	ja	gelb
2b	20	80	-	-	317 HV <sub>50</sub>	±	ja	gelb
3	40	60	-	-	360 HV <sub>50</sub>	±	ja	weiß
4	90	10	-	-	-	-	nein	weiß
5	20	80	< 1	-	-	+++	ja	gelb
6	20	80	-	< 1	345 HV <sub>50</sub>	-	ja	gelb
7	20	80	< 1	-	-	++	ja	gelb

Tabelle 1

### Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen, mit welchem das zu beschichtende Substrat in einem sauren Elektrolyten, der zumindest Zinn- und Kupferionen, eine Alkylsulfonsäure und ein Netzmittel aufweist, metallisiert wird,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß dem Elektrolyten ein aromatisches nichtionisches Netzmittel zugegeben wird, dieser eine Konzentration freier Methansulfonsäure von mindestens 290 g/l aufweist sowie, daß aus diesem Schichten mit einem Kupfergehalt von mindestens 10%, vorzugsweise mindesten 60% abgeschieden werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten 2 bis 40 g/l des aromatischen, nichtionischen Netzmittels zugegeben werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten  $\beta$ -Naphthoethoxylat und/oder Nonylphenoethoxylat als aromatisches, nichtionisches Netzmittel zugegeben werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Zinn- und Kupferionen in Form eines löslichen Salzes, vorzugsweise als Salz einer Alkylsulfonsäure, besonders bevorzugt als Methansulfonat, zugegeben werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten 2 bis 75 g/l Zinnionen zugegeben werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten 5 bis 195 g/l Zinnmethansulfonat zugegeben werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten 2 bis 70 g/l an Kupferionen zugegeben werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten 8 bis 280 g/l Kupfermethansulfonat zugegeben werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung bei einer Temperatur von 17 bis 25°C erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung in einem Stromdichtebereich von 0,1 bis 120 A/dm<sup>2</sup> erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung im stark sauren Medium erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung in einem pH-Bereich von < 1 erfolgt.
13. Elektrolyt für die galvanische Abscheidung von Bronzen, enthaltend zumindest Zinn- und Kupferionen, eine Alkylsulfonsäure und ein Netzmittel,   
dadurch gekennzeichnet,   
daß der Elektrolyt ein aromatisches, nichtionisches Netzmittel sowie eine Konzentration von freier Methansulfonsäure von mindestens 290 g/l aufweist und, daß aus diesem Schichten mit einem Kupfergehalt von mindestens 10%, vorzugsweise mindestens 60% abgeschieden werden.
14. Elektrolyt nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß dieser 2 bis 40g/l des aromatischen, nichtionischen Netzmittels enthält.
15. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatisches, nichtionisches Netzmittel  $\beta$ -Naphtholethoxylat und/oder Nonylphenoethoxylat verwendet werden.
16. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Zinn- und Kupferionen in Form eines löslichen Salzes, vorzugsweise als Salz einer Alkylsulfonsäure, besonders bevorzugt als Methansulfonat, enthält.

17. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß dieser 2 bis 75g/l an Zinnionen aufweist.
18. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß dieser 5 bis 195 g/l Zinnmethansulfonat enthält.
19. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß dieser 2 bis 70g/l an Kupferionen aufweist.
20. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß dieser 8 bis 280 g/l Kupfermethansulfonat enthält.
21. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Polyethylenglykol und/oder anionische Tenside als Netzmittel enthält.
22. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Wismut und/oder Zink enthält.
23. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Chlorid enthält.
24. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß dieser als Komplexbildner Gluconat enthält.
25. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß dieser ein Antioxidationsmittel aus der Klasse der Dihydroxybenzole enthält.
26. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Glanzbildner aus der Klasse der aromatischen Carbonylverbindungen und/oder  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen enthält.
27. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß dieser einen pH-Wert von  $< 1$  aufweist.
28. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 27, beinhaltend

2 - 75 g/l zweiwertiges Zinn,  
2 - 70 g/l zweiwertiges Kupfer,  
2 - 40 g/l eines aromatischen, nichtionischen Netzmittels,  
0 - 50 g/l eines Stabilisators und/oder Komplexbildners  
0 - 10 g/l eines anionischen und/oder nichtionischen,  
aliphatischen Netzmittels  
0 - 5 g/l eines Antioxidationsmittels  
0 - 5 g/l eines Glanzmittels  
0 - 5 g/l dreiwertiges Wismut,  
0 - 25 g/l zweiwertiges Zink,  
wenigstens 140 g/l einer Alkylsulfonsäure.

29. Bronzeüberzug hergestellt nach einem Verfahren zur galvanischen Abscheidung, insbesondere nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß dieser einen Kupfergehalt > 10%, vorzugsweise >60% aufweist.